UEBER

P-XYLYL-PHENYL-KETON

UND

SEINE ÜBERFÜHRUNG IN

β-METHYLANTHRACEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

EINAR LARSEN

AUS CHRISTIANIA.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

UEBER

P-XYLYL-PHENYL-KETON

UND

SEINE ÜBERFÜHRUNG IN

β-METHYLANTHRACEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

EINAR LARSEN

AUS CHRISTIANIA.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0025

SEINEN HOCHVEREHRTEN LEHRERN

HERRN P. WAAGE

UND

HERRN TH. HIORTHDAHL

PROFESSOREN AN DER UNIVERSITÄT ZU CHRISTIANIA

IN HOCHACHTUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Die wichtige und vielseitige Reaction von Friedel und Crafts ist zur Synthese von Ketonen im Ganzen noch wenig ausgebeutet und bis jetzt eigentlich noch nicht zur Darstellung von Ketonen in grösserem Massstabe angewendet worden.

Auf Grund eigener Erfahrungen und unter Benützung der Mittheilungen von Anschütz und Klein hat Dr. Elbs das Verfahren so abgeändert, dass es zur Gewinnung von aromatischen Ketonen sehr gut geeignet ist. Die Reaction verläuft allgemein nach folgender Gleichung:

$$C_x H_y CO Cl + C_v H_w = C_x H_y CO C_v H_{w-1} + HCl.$$

Wenn man ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels aromatische Kohlenwasserstoffe und Säurechloride mit Chloraluminium behandelt, so ist die Ausbeute eine ziemlich schlechte, was hauptsächlich durch zwei Nebenreactionen verursacht wird. Einmal reagirt das Säurechlorid mit dem aromatischen Reste seines eigenen Moleküls unter Bildung anthracenartiger, schwer zu reinigender Substanzen und zweitens wirken mehrere Moleküle Säurechlorid auf ein Molekül Kohlenwasserstoff ein,

so dass Polyketone entstehen; diese letzteren sind in Folge ihres sehr hohen Siedepunktes von den einfachen Ketonen leicht zu trennen, beeinträchtigen aber die Ausbeute wesentlich.

Beide Nebenreactionen können bis zu einem gewissen Grade verhindert werden, wenn man den anzuwendenden Kohlenwasserstoff in grossem Ueberschusse nimmt, wodurch derselbe als Verdünnungsmittel wirkt.

Das geht aber nicht wohl an, wenn es sich um kostspielige Kohlenwasserstoffe handelt, die nur in kleinen Mengen zur Verfügung stehen: Hier bietet die Verwendung des Schwefelkohlenstoffs ein willkommenes Hülfsmittel.

Anschütz und Klein waren die ersten, welche auf Grund ihrer Versuche den Schwefelkohlenstoff als Zusatz zur Reactionsmasse bei der Friedel-Crafts'schen Synthese empfahlen. Zahlreiche, von den verschiedensten Seiten ausgeführte Untersuchungen haben den Werth dieser Substanz für gedachten Zweck ausser allen Zweifel gestellt.

Die Reaction geht so ruhig vor sich, dass man die ganze zur Umsetzung nöthige Menge Aluminiumchlorid auf einmal in das Gefäss mit Schwefelkohlenstoff eintragen kann, wodurch dieser hygroskopische Körper viel weniger Gelegenheit findet, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen, als wenn man ihn allmählich zusetzt. Dann aber hält der Schwefelkohlenstoff das Gemisch auf der für den richtigen Verlauf der meisten derartigen Reactionen günstigen Temperatur seines Siedepunktes 45° C.

Weitere Verbesserungen, die eine günstigere Ausbeute involviren, beziehen sich auf die Verarbeitung des Reactionsproduktes.

Früher setzte man der Reactionsmasse direct nach Beendigung der Reaction Wasser zu, trennte die wässerige Schicht von der öligen und unterwarf die letztere der fractionirten Destillation. Dabei destillirt nun der Schwefelkohlenstoff, je nach Umständen ein Theil des noch unzersetzt vorhandenen Säurechlorids, wie der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff, ferner durch Zersetzen des Chlorids mit Wasser entstandene freie Säure und endlich das Keton über, jedoch stets mit Hinterlassung eines sehr beträchtlichen Rückstandes an verkohltem Material.

Dass bei dieser Destillation der rohen Reactionsmasse nur eine ganz unvollkommene Gewinnung der Ketone möglich ist, hat, wie eigens dazu unternommene Versuche erwiesen haben, darin seinen Grund, dass das Keton in der rohen Reactionsmasse seiner Hauptmenge nach nicht im freien Zustande vorliegt, sondern in Form von complicirt zusammengesetzten Aluminiumverbindungen, welche durch einfaches Behandeln mit Wasser nicht vollständig zersetzt werden; diese zerfallen aber bei der Destillation unter Verkohlung in Thonerde, Salzsäure und nicht weiter untersuchte flüchtige Produkte.

Diesem Uebelstande kann bei der Gewinnung der meisten aromatischen Ketone wenigstens im Ganzen leicht durch Einhalten folgender Versuchsbedingungen abgeholfen werden.

Der Reactionsmasse wird, nachdem sie erkaltet ist, vorsichtig Wasser zugesetzt, und wenn die namentlich im Anfang recht stürmische Einwirkung desselben vorüber ist, wird einige Stunden lang mit Dampf destillirt. Dabei geht der Schwefelkohlenstoff und unveränderter Kohlenwasserstoff über, das noch vorhandene Säurechlorid wird völlig in Salzsäure und freie Säure zersetzt und ebenso tritt in der Regel vollständiger Zerfall aller organischen Aluminiumverbindungen unter Ausscheidung von nicht unbeträchtlichen Mengen von Thonerde ein. Zu dem Gemisch setzt man nun etwas concentrirte Salzsäure und leitet von Neuem Dampf ein, wodurch die Thonerde in Lösung geht und das Keton, welches vorher in Form einer fein zertheilten Emulsion vorlag, sich als klares Oel abscheidet. Man giesst die wässerige Flüssigkeit ab, wäscht das Keton mit Wasser und übergiesst es dann mit einer Sodalösung, worauf man nochmals kurze Zeit mit Dampf durchkocht; dadurch erreicht man vollständige Entfernung der etwa im Keton noch aufgelösten, durch Zersetzung des Säurechlorids entstandenen organischen Säure. Man wäscht endlich nochmals mit Wasser gründlich aus, trocknet das getrennte Keton und destillirt, wobei sich dann gewöhnlich schon nach dem Uebergehen der ersten Paar Tropfen des Destillates ein constanter Siedepunkt einstellt, der auch bis zum Schluss anhält, ohne dass ein nennenswerther Rückstand hinterbleibt.

Nach dem beschriebenen Verfahren hatte Elbs ausser anderen Ketonen auch das p-Xylylphenylketon

dargestellt: Dasselbe war in prachtvollen Krystallen erhalten worden und lud, da es noch nicht weiter untersucht oder bekannt war, zu einer ausführlicheren Untersuchung ein, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus im Herbste des vorigen Jahres übernahm.

p-Xylyl-phenyl-keton:

$$C_6H_3(CH_3)_2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ > \end{matrix} CO.$$

Dieses Keton ist nach Friedel und Crafts' Methode dargestellt worden, und zwar aus p-Xylol und Benzoylchlorid in stöchiometrisch berechneten Mengenverhältnissen, wie sie der folgenden Gleichung entsprechen:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_5COCl = C_6H_3(CH_3)_2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ > \end{matrix} CO + HCl.$$

Entsprechend dieser Gleichung mischt man 106 gr. p-Xylol mit 140 gr. Benzoylchlorid und setzt dazu doppelt so viel (280 gr.) Schwefelkohlenstoff, als Benzoylchlorid angewandt wurde; natürlich müssen Kohlenwasserstoff wie Schwefelkohlenstoff vorher mit Chlorcalcium vollkommen entwässert sein. Der Kolben, in dem die Reaction ausgeführt werden soll, muss mindestens doppelt

so gross sein, als das Volumen der Mischung; derselbe wird mit einem durchbohrten Korkpropfen versehen, in welchen ein langes Glasrohr oder ein Rückflusskühler eingesetzt ist, der die sich bei der Reaction entwickelnden Salzsäuredämpfe in einen gutziehenden Abzugskanal führt.

Man setzt nun das Aluminiumchlorid, und zwar so viel als angewandtes Benzoylchlorid auf einmal zu. Das Gemenge bleibt zunächst einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann nach Verlauf dieser Zeit noch einen halben Tag auf dem Wasserbade digerirt. Wenn es danach kalt geworden ist, giebt man durch den Rückflusskühler einige Tropfen Wasser zu, wartet ein wenig und giesst so weiter in immer kleinen Gaben vorsichtig Wasser ein. Der Kolben wird hierauf einigemal, um das Wasser besser mit der Masse zu vermischen, umgeschüttelt. Sollte die Reaction zu stürmisch verlaufen, so muss der Kolben mit kaltem Wasser abgekühlt werden. Durch den Zusatz von Wasser scheiden sich zu Anfang Krystalle aus, welche jedoch später bei weiterem Wasserzusatz wieder verschwinden; zuletzt erhält man eine dicke, breiartige Masse.

Nachdem soviel Wasser zugesetzt ist, dass auf neuen Zusatz keine Reaction mehr wahrzunehmen ist, so unterwirft man die ganze Masse der Destillation mit Wasserdampf. Es gehen dabei neben Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaction getretenem p-Xylol geringe Mengen von Benzoësäure und sehr wenig Keton mit in die Vorlage über. Nachdem der Schwefelkohlenstoff

vollständig abdestillirt ist, hinterbleibt, ausgeschieden in dem Wasser des Destillationskolbens, das rohe Keton, Thonerde und etwas Benzoësäure. Dieser Rückstand wird nun zunächst nach Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure geschüttelt, hierauf mit Wasserdämpfen behandelt, dann mit Sodalösung und Wasser ausgewaschen und schliesslich möglichst gut getrocknet.

Um das Keton ganz rein zu erhalten, destillirt man dasselbe aus einem Fractionirkolben, welcher mit einem Glasrohr als Kühler versehen ist. Zuerst gehen geringe Mengen Wasser über, welche durch Trocknen mit Chlorcalcium nicht entfernt werden konnten, oder wahrscheinlich bei der Destillation durch Zersetzung eines Nebenproduktes erst entstehen. Die Temperatur steigt hierauf rasch bis auf 310° C., und bei dieser constant bleibenden Temperatur geht das Keton als ein farbloses Oel über, welches bald krystallinisch erstarrt.

Das so erhaltene Keton stellt einen gelben, festen Krystallkuchen vor, welcher bei 35,5° C. schmilzt. Durch Auflösen in Alkohol und langsames Auskrystallisirenlassen erhält man das Keton in gut ausgebildeten, grossen, wasserhellen, prismatischen Krystallen, welche nun constant bei 36° C. schmelzen.

Die Analyse ergab auf die Formel $C_{15}H_{14}O$ gut stimmende Werthe:

0,2071 gr. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

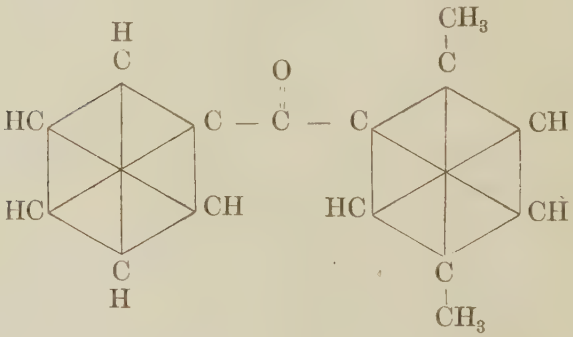
0,6492 gr. CO_2 = 0,177 gr. C = 85,49 % C,

und 0,1273 gr. H_2O = 0,0141 gr. H = 6,83 % H.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	85,71 %	85,49 %
H_{14}	14	6,67 %	6,83 %
O	16	7,62 %	—
	210	100,00 %	

Man erhält 65 % der theoretischen Ausbeute an reinem p-Xylylphenylketon.

Dem Keton kann gemäss der Constitution des p-Xylols nur die folgende Structur zukommen:



Die Entstehung von Isomeren bei der Reaction ist ausgeschlossen: Die Verbindung erhält also von den beiden Methylresten des p-Xylols den einen in Ortho-, den andern in Para-Stellung zu der Ketonbindung.

Dieses Keton besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch, destillirt nur äusserst langsam mit Wasserdämpfen über, löst sich gar nicht in Wasser, schwer in Eisessig, leicht in Petroläther und Benzol, sehr leicht in

Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton.

Trägt man das Keton in concentrirte Schwefelsäure ein, so löst es sich darin ohne sulfonirt zu werden. Es wird auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden.

Gegen Oxydationsmittel ist es auffallend beständig: Eine Lösung desselben in Eisessig wird selbst bei Siedhitze durch Chromsäure nicht angegriffen. Von den verschiedenen anderen Oxydationsmitteln, welche ich in Anwendung gebracht habe, ergab sich verdünnte Salpetersäure als das beste.

Interessant ist die Umwandlung des Ketons in

β-Methylanthracen.

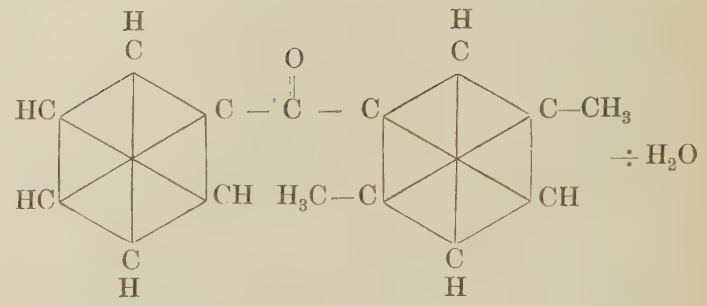
Ador und Rilliet[1]) haben das einfache Anthracen durch achttägiges Kochen von o-Tolylphenylketon dargestellt. In ähnlicher Weise habe ich aus dem p-Xylylphenylketon ein Methylanthracen erhalten.

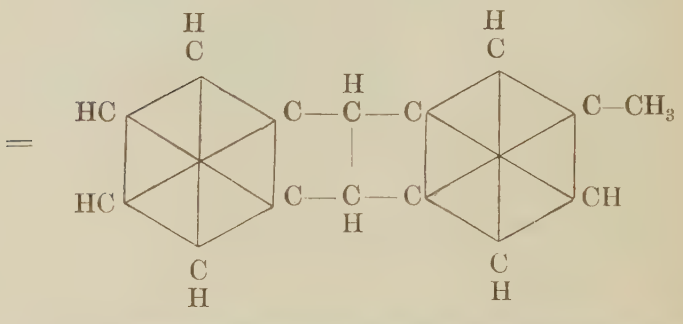
Wird nämlich das Keton einige Tage lang bis auf seinen Siedepunkt erhitzt, so geht eine Condensation vor sich; es tritt Wasser aus und die Masse wird fest.

Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:

---

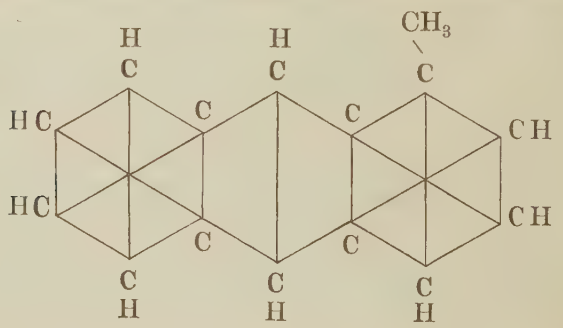
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XII., 2301.



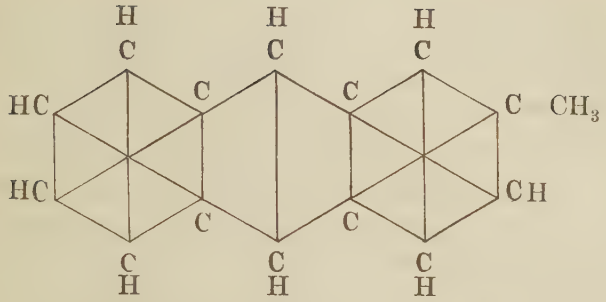


Die vorstehende Structur, wie sie sich für das aus dem p-Xylylphenylketon entstehende Methylanthracen mit absoluter Nothwendigkeit folgert, wird dem einzigen bis jetzt bekannten Methylanthracen zugeschrieben, während der Theorie nach ja drei Methylanthracene möglich sind, entsprechend den folgenden Constitutionsformeln:

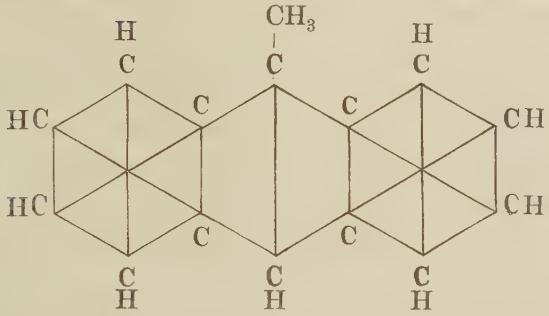
α)



β)



γ)



Wirklich erwies sich das von mir erhaltene Methylanthracen durch seine Löslichkeitsverhältnisse, durch seinen Schmelzpunkt (199—200° C.) etc. als mit dem bekannten β-Methylanthracen identisch.

Was die Gewinnung und Reindarstellung des Methylanthracens aus der festen Masse, welche sich durch das mehrtägige Erhitzen des Ketons bildet, anbetrifft, so habe ich dieselbe am besten auf folgende Weise erzielen können.

Man löst das braune und verharzt aussehende Produkt in Chloroform auf und giesst diese Lösung in Petroläther ein: Dabei bleibt das noch unverändert vorhandene Keton gelöst, während das Methylanthracen sich

ausscheidet und zwar zunächst in Form einer braunen Masse, welche man mit Petroläther auswäscht und dann trocknet. Man kann nun zur weiteren Reinigung dasselbe in Alkohol lösen und hieraus umkrystallisiren. Da das Methylanthracen jedoch in Alkohol schwer löslich ist, so braucht man zur Lösung viel von diesem, und kommt, da auch wiederholtes Umkrystallisiren nöthig ist, nicht so rasch zum Ziel, als wenn man das rohe Methylanthracen mit Zinkstaub destillirt.

Zu diesem Behufe mischt man das Rohprodukt mit dem gleichen Volumen Zinkstaub, bringt das Gemisch in ein einseitig geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas und erhitzt dasselbe im Verbrennungsofen.

Das zunächst erhaltene Destillationsprodukt bildet eine gelbe feste Masse, die stets etwas Xylylphenylmethan, welches von der Reduction des in geringen Mengen wohl immer beigemengten Ketons herrührt, enthält. Dieses entfernt man am besten durch Waschen mit Petroläther, welcher das Xylylphenylmethan leicht auflöst.

Das so gereinigte Methylanthracen erhält man dann durch wiederholte Sublimation in gelblichen, grün fluorescirenden Blättern oder gelb-weissen Blättern mit blauer Fluorescenz, je nachdem man die Sublimation rascher oder langsamer vor sich gehen lässt.

Der Schmelzpunkt dieses Präparates liegt zwischen 188—192° C.; dasselbe ist also nicht vollkommen rein und erst dadurch, dass man es noch einmal mit Zinkstaub destillirt und dann noch umsublimirt, erhält man

die ganz reinen, weissen, schwach blau fluorescirenden Blättchen des β-Methylanthracens, welche bei 199 bis 200° C. schmelzen. Ueber den Schmelzpunkt des β-Methylanthracens liegen verschiedene, zum Theil untereinander ziemlich übereinstimmende Angaben vor.

Im Folgenden dürften die wesentlichsten zusammengestellt sein.

Nach Weiler[1]) schmilzt es bei 198—201° C. — Nach Fischer[2]) bei 200° C. — Nach Liebermann[3]) bei 200° C. — Ebenso nach Liebermann und Seidler[4]) bei 200° C. — Nach Schultz[5]) bei 190° C. — Nach Nietzki[6]) bei 190° C. — Nach Wachendorff und Zincke[7]) bei 208—210° C. — Nach E. Börnstein[8]) bei 203° C. — Endlich nach H. Römer und W. Link[9]) bei 198—201° C.

Für mein gereinigtes Präparat (ich habe einen Theil desselben in Chinon übergeführt und diesen durch Reduction wieder in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt) fand ich den Schmelzpunkt nie höher als 200° C.

In Eisessig, Petroläther, Alkohol und Aether ist das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1185.
[2]) Dasselbe VII, 1195.
[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 183, 163.
[4]) Dasselbe 212, 34 und Ber. XI, 1603.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 117.
[6]) Dasselbe X, 2012.
[7]) Dasselbe X, 1485.
[8]) Dasselbe X, 1820.
[9]) Dasselbe XVI, 695 a.

Methylanthracen schwer löslich, sehr leicht löst es sich dagegen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Das Methylanthracen sublimirt oberhalb 100° C. und giebt mit Pikrinsäure eine in schönen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Da diese Darstellung von Methylanthracen wegen des mehrtägigen Kochens etwas zeitraubend ist, so habe ich, gleichzeitig um bessere Ausbeute zu erhalten, versucht, das Methylanthracen auf andere Weise mittelst wasserentziehender Mittel darzustellen; ich habe namentlich mit Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid und trockenem Chlorwasserstoffgas Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

I. Mit Chlorzink.

Zu je 2 gr. Keton wurden 4 gr. Zinkchlorid zugesetzt und das Gemisch

I. 1 Stunde lang auf 220° C.
II. 2 „ „ „ 240° C.
III. 3 „ „ „ 280° C.

erhitzt.

Die Masse war bei 220° C. schmierig, bei 240° C. trocken und bei 280° C. ganz hart geworden.

Nach Auswaschen und Trocknen wurden die Massen einer Sublimation unterworfen. Bei dem Versuch zum Sublimiren wurde aus den beiden ersten Produkten kein Sublimat erhalten und aus der harten Masse, die durch Erhitzen auf 280° C. erhalten war, sublimirte nur viel Benzoësäure, dagegen gar kein Methylanthracen.

2. Mit Phosphorpentoxyd.

Je 2 gr. Keton wurden mit 2 gr. Phosphorpentoxyd vermischt und dieses Gemenge erhitzt auf:

a) 150° C. 1 Stunde lang.
b) 180° C. 2 „ „
c) 200° C. 2 „ „
d) 220° C. 1 „ „
e) 240° C. 2 „ „
f) 280° C. 3 „ „

Beim Erhitzen bis auf 220° C. (a—d) bleibt die Masse flüssig und liefert nach Auswaschen und Trocknen bei der nachher ausgeführten Sublimation kein Methylanthracen; d gab nur ein wenig Benzoësäure.

e—f war hart und wurde nach Auswaschen und Trocknen bei der nachher ausgeführten Sublimation verkohlt, ohne Sublimat zu geben.

3. Mit Chlorwasserstoff.

Trockenes Chlorwasserstoffgas scheint selbst bei längerem Einleiten ohne Einwirkung zu sein. Weder in der Kälte, noch in der Wärme und ebenso wenig bei längerem Stehenlassen war eine Einwirkung bemerkbar.

Für die Condensation des Ketons war immerhin die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass dabei die Methylgruppe des Methylanthracens ausgetreten und auf diese Weise Anthracen gebildet sein könnte.

Diese Frage lässt sich wegen der geringen Differenz in der für Anthracen und Methylanthracen sich berech-

nenden procentischen Zusammensetzung nicht zur Entscheidung bringen.

Ich habe deswegen auf einem anderen Weg diese Frage zu beantworten versucht und dabei in der That constatiren können, dass der besprochene Körper wirklich Methylanthracen ist. Es ist mir nämlich gelungen, durch Oxydation aus dem Kohlenwasserstoff ausser Methylanthrachinon auch eine Anthrachinoncarbonsäure zu gewinnen, und mit der Bildung der letzteren Verbindung ist denn wohl ein jeder Zweifel daran, dass der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff eine Methylseitenkette enthält, gehoben.

β-Methylanthrachinon.

Aus dem Methylanthracen wurde das β-Methylanthrachinon durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung dargestellt. Um dieses auszuführen, löst man das Methylanthracen in Eisessig unter Erwärmen auf und setzt hierzu eine Lösung von so viel Chromsäure, als der stöchiometrischen Berechnung entspricht, um das Methylanthracen in Methylanthrachinon überzuführen.

Nachdem die Lösungen zusammen gemischt sind, wird so lange gekocht bis eine deutliche grüne Farbe eingetreten ist.

Die Masse wird dann in kaltes Wasser eingegossen, wo-

bei sich das Methylanthrachinon als flockige Masse ausscheidet. Man filtrirt ab, wäscht aus und, nachdem das Produkt getrocknet ist, bringt man es zur Sublimation.

Man erhält das Methylanthrachinon so in Form von gelblichen, bei langsamer Sublimation fast weissen Nadeln, welche bei 176—177° C. constant schmelzen.

E. Börnstein[1]) giebt den Schmelzpunkt für das Methylanthrachinon zu 177—178° C. an, aber nach häufigen Krystallisationen aus Alkohol, sagt er, bildet das reine Chinon feine verfilzte Nadeln von hell goldgelber Farbe und dem Schmelzpunkt 175—176° C.

H. Römer und W. Link[2]) geben den Schmelzpunkt zu 177° C. an.

Anthrachinon-β^3-Carbonsäure:

$C_{14} H_7 O_2 COOH$.

Das Methylanthracen wurde durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Anthrachinoncarbonsäure übergeführt.

Ein Einschmelzrohr wurde mit ungefähr 2 gr. Methylanthracen und etwa 20 cbcm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 beschickt und einen Tag lang auf 160 bis 200° C. erhitzt.

[1]) Ber. Ber. XV, 1821.
[2]) ebend. XVI, 695.

Es verwandelt sich hierbei der Kohlenwasserstoff in ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches von der Flüssigkeit abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand wird dann mit verdünntem Ammoniak behandelt, wobei sich die Carbonsäure als Ammoniaksalz (allerdings nicht sehr leicht und mit röthlicher Farbe) auflöst, während natürlich das gleichzeitig gebildete Anthrachinon ungelöst bleibt.

Die abfiltrirte ammoniakalische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr zu bemerken war. Beim Erkalten scheidet sich etwas Säure aus, welche abfiltrirt und auf's Neue in Ammoniakwasser aufgelöst wurde.

Das klare röthliche Filtrat wurde nun mit neutraler Silbernitratlösung versetzt, wodurch sich ein flockiger Niederschlag bildet, welcher abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen und hierauf getrocknet wurde. Das auf diese Weise erhaltene anthrachinoncarbonsaure Silber stellt ein gelbes Pulver dar. Die Analyse desselben ergab folgende Werthe:

0,2177 gr. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

0,396 gr. CO_2 = 0,108 gr. C = 49,61 % C,

und 0,0503 gr. H_2O = 0,005589 gr. H = 2,56 % H.

Im Schiffchen blieben 0,0633 gr. Ag, entsprechend 29,54 %.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$C_{15} H_7 O_4 Ag$.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	50,14 %	49,61 %
H_7	7	1,95 %	2,56 %
O_4	64	17,83 %	—
Ag	108	30,08 %	29,54 %
	359	100,00 %	

P-Xylylphenyl-Carbinol:

$C_6 H_5 . CHOH . C_6 H_3 (CH_3)_2$.

Zagoumeny[1]) giebt an, dass Benzophenon in alkoholischer Kalilauge gelöst beim Kochen mit Zink in Diphenylcarbinol verwandelt wird; diese Reaction ist vielleicht die vortheilhafteste Methode zur Darstellung des Diphenylcarbinols.

Diese Angabe hat mich veranlasst, das dem p-Xylylphenylketon zugehörige Carbinol in gleicher Weise darzustellen.

Das Keton wurde in 96 % Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub versetzt und einige Tage auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Operation wurde in einem mit einem Kühler versehenen Kolben ausgeführt, der etwa den doppelten

[1]) Ann. d. Chem. 184, 174.

Rauminhalt der Flüssigkeitsmenge besass. Nachdem die Reaction beendigt zu sein schien, wurde so lange trockenes Kohlensäuregas in das Reactionsgemisch eingeleitet, bis alles Zinkoxydkali in kohlensaures Zinkoxyd und kohlensaures Kali umgewandelt war. Von dem entstandenen Niederschlag wurde hierauf filtrirt und dieser mit Alkohol ausgewaschen. Die mit dem Hauptfiltrat vereinigte Waschflüssigkeit wurde dann bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft.

Das Carbinol scheidet sich in Form von prismatischen Krystallen aus. Um diese zu reinigen, wurden sie nochmals aus Alkohol umkrystallisirt

Das Carbinol bildet schöne, im reinen Zustand farblose, prismatische Krystalle, welche sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroläther und warmem Eisessig lösen.

Der Schmelzpunkt der Krystalle ergab sich zu 86—89° C.

Zwei Analysen führten zu folgenden Resultaten:

I. 0,47 gr. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

1,463 gr. CO_2 = 0,399 gr. C = 84,89% C,
und 0,3315 gr. H_2O = 0,0368 gr. H = 7,83% H.

II. 0,2343 gr. ergaben ferner:

0,7277 gr. CO_2 = 0,1985 gr. C = 84,72% C,
und 0,1678 gr. H_2O = 0,01865 gr. H = 7,96% H.

Für die Formel:

$C_6 H_3 (CH_3)_2 CHOH C_6 H_5$:

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{15}	180	84,91 %	84,89 %	84,72 %
H_{16}	16	7,54 %	7,83 %	7,96 %
O	16	7,55 %	—	—
	212	100,00 %		

Bei der Reduction des Ketons zu Carbinol konnte man erwarten, dass nebenbei auch das entsprechende Pinakon entstehen würde oder gar, dass das Produkt nicht aus Carbinol, sondern aus Pinakon bestände; die Analysen konnten diese Frage nicht entscheiden.

Es berechnet sich nämlich:

	I. für den Alkohol: $C_6H_3(CH_3)_2.CHOH.C_6H_5$	II. für das Pinakon: $C_6H_3(CH_3)_2.COH.C_6H_5$ $C_6H_3(CH_3)_2.COH.C_6H_5$
C:	84,91 %	85,30 %
H:	7,54 %	7,11 %.

Gefunden:

	I.	II.
C:	84,89 %	84,72 %
H:	7,83 %	7,96 %.

Dass das letztere jedoch nicht der Fall ist, habe ich dadurch nachweisen können, dass ich das Reductionsprodukt (das Carbinol) in die folgende Verbindung übergeführt habe.

Di-p-Xylylphenylmethan:

$$\begin{array}{l} \quad C_6 H_3 (CH_3)_2 \\ C_6 H_5 - CH \\ \quad C_6 H_3 (CH_3)_2. \end{array}$$

Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wurde analog der von Hemilian[1]) für Di-phenyl-p-Xylylmethan angegebenen Weise ausgeführt.

P-Xylylphenyl-Carbinol wurde in einem Ueberschuss von reinem p-Xylol gelöst, sodann mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und diese Mischung während 4 Stunden im Oelbade bis zum Sieden des p-Xylols erwärmt. Die erkaltete Reactionsflüssigkeit wurde darauf in einen Scheidetrichter gebracht und mit Natronlauge und nach dem Abheben derselben zum Waschen mit Wasser behandelt. Nach dem Trennen vom Wasser und Trocknen auf dem Wasserbade wurde das Reactionsprodukt destillirt.

Nachdem das überschüssige p-Xylol, das an der Reaction nicht theilgenommen, bei 137° C. überdestillirt war, stieg das Thermometer und bei 350° C. fing ein hellgelbes Oel an überzugehen, das nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Mehrere Male aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet das

[1]) Berl. Ber. XVI, b 2360.

so erhaltene Di-p-Xylylphenylmethan prismatische Krystalle, die bei 92,5° C. schmelzen.

Das Di-p-Xylylphenylmethan löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Eisessig, und alle diese Lösungen zeigen eine schöne blaue Fluorescenz.

Eine Analyse führte zu folgenden Werthen:

0,2271 gr. gaben bei der Verbrennung:
0,7666 gr. CO_2 = 0,20907 gr. C = 92,06 % C,
und 0,1720 gr. H_2O = 0,01911 gr. H = 8,34 % H.

Nach der Formel:

$$C_6H_5-C\begin{cases} C_6H_3(CH_3)_2 \\ H \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{cases}$$

wird gefordert:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{23}	276	92,00 %	92,06 %
H_{24}	24	8,00 %	8,34 %
	300	100,00 %	

Die Gleichung für den Prozess, nach welchem dieser Kohlenwasserstoff entsteht, ist folgende:

$$C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{C_6H_3(CH_3)_2}{|}}{CH}} + C_6H_4(CH_3)_2 =$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_3(CH_3)_2}{|}}{\overset{\overset{C_6H_3(CH_3)_2}{|}}{CH}} + H_2O$$

P-Xylylphenyl-β-Pinakolin:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \quad C-CO \quad C_6H_5 \\ C_6H_3(CH_3)_2. \end{array}$$

Nach den Angaben von W. Thörner und Th. Zincke[1]) werden die β-Pinakoline aus Benzophenon und Tolylphenylketon am besten durch Reduction mit Zink und concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung dargestellt. Auf ähnliche Weise habe ich auch das β-Pinakolin des p-Xylylphenylketons dargestellt.

Das Keton wurde in Alkohol gelöst und nebst Zink und concentrirter Salzsäure in einen Kolben gebracht, der mit Rückflusskühler versehen war. Nun wurde das Ganze drei Tage lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten setzte sich eine gelbliche schmierige Masse ab, während die Hauptportion, welche in der alkoholischen Lösung gelöst geblieben war, auf Zusatz von Wasser ausfiel. Die Masse wurde zur Krystallisation in Alkohol gelöst. Es scheiden sich gelbe Klumpen, jedoch keine deutlichen Krystalle aus; dagegen gelang es, die Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn besser krystallisirt zu erhalten. Nach längerem Stehen

[1]) Berl. Ber. 11, 65 u. 11, 1396.

bildeten sich mikroskopische, prismatische Krystalle, welche zu warzenartigen Aggregaten zusammengelagert sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 146° C.

Die chemische Struktur des Körpers versinnlicht nachstehende Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_5-C-CO\,.\,C_6H_5 \\ | \\ C_6H_3(CH_3)_2. \end{array}$$

Das Pinakolin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2037 gr. der Substanz wurden mit Kupferoxyd verbrannt und lieferten:

0,67 gr. CO_2 = 0,1827 gr. C = 89,69 % C
und 0,1406 gr. H_2O = 0,0156 gr. H = 7,67 % H.

Für die Formel $C_{30}H_{28}O$:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{30}	360	89,11 %	89,70 %
H_{28}	28	6,93 %	7,64 %
O	16	3,96 %	—
	404	100,00 %	

Dass der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden ist, das rührt wohl von etwas beigemengtem Kohlenwasserstoff her: Bei der Reduction ist es nicht zu vermeiden, dass nebenbei auch etwas Kohlenwasserstoff entsteht.

P-Xylylphenylketon-Disulfonsäure.

Wie schon oben angeführt, wird das Keton von gewöhnlicher Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen. Das Keton wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Pyroschwefelsäure versetzt und das Gemisch einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich hierbei eine dicke schwarze Masse, welche in Wasser ausgegossen wurde, worin sie sich vollständig löste. Es wurde filtrirt, mit Barytwasser neutralisirt und die vom Bariumsulfat abfiltrirte Lösung hierauf zur Krystallisation eingedampft. Der sulfonsaure Baryt krystallisirt in kleinen gelben, warzenförmigen Krystallaggregaten, welche an der Luft verwittern. Nach dem Umkrystallisiren wurde eine Krystallwasser- sowie eine Baryt-Bestimmung ausgeführt.

0,422 gr. Substanz verloren nach dem Trocknen bei 110 — 120° C. 0,026 gr. Wasser, entsprechend 6,16 % H_2O.

Durch Glühen des trockenen Salzes wurde ein Rückstand von 0,1755 gr. $BaSO_4$ erhalten: Dieses entspricht 0,107 gr. Ba und auf die angewandte Menge des krystallisirten Salzes (0,422 gr.) berechnet = 25,35 % Ba, oder auf das wasserfreie Salz (0,396 gr.) berechnet = 27,13 % Ba.

Die Formel $C_6H_3(SO_3)_2Ba\,CO\,C_6H_3(CH_3)_2 + 2\,H_2O$ erfordert:

	Berechnet:	Gefunden;
Barium	25,33 %	25,35 %
Krystallwasser	6,66 %	6,16 %

Man könnte erwarten, dass bei dieser Reaction auch methylanthracensulfonsaurer Baryt entstehe; dass dies jedoch nicht der Fall ist, ergiebt sich aus der Analyse, da methylanthracensulfonsaurer Baryt 1 % Ba mehr ergeben müsste. Zu weiterer Bestätigung wurde eine Portion von dem Salz mit gebranntem Kalk erhitzt, wobei kein Methylanthracen erhalten wurde.

Benzoylterephtalsäure:

$C_6H_5\,CO\,C_6H_3(COOH)_2$.

Wie schon früher gesagt wurde, ist das Keton gegen Oxydationsmittel äusserst widerstandsfähig. Von Chromsäure in essigsaurer Lösung wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen, von Chromsäuregemisch wird es zum Theil verbrannt, beim Erhitzen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali auf dem Wasserbade dauert der Oxydationsprozess Monate lang und man erhält schliesslich nur geringe Ausbeuten an Oxydationsprodukt. Das beste Oxy-

dationsmittel, welches ich auffinden konnte, ist verdünnte Salpetersäure.

Das Keton wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 in ein Rohr eingeschlossen und letzteres auf eine Temperatur von 170—180° C. einen halben Tag erhitzt. Nach Vollendung dieses Prozesses war das Keton in ein weisses krystallinisches Pulver umgewandelt, welches nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol gelöst wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich die Säure als krystallinisches Pulver aus. Dieselbe zeigt einen Schmelzpunkt von 285° C. und löst sich sehr schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether auf.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,2305 gr. Substanz ergaben:

0,5585 gr. CO_2 = 0,1523 gr. C = 66,09% C,

und 0,0783 gr. H_2O = 0,0087 gr. H = 3,77% H.

Für die Formel $C_6H_5\,CO\,C_6H_3\,(COOH)_2$:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	66,67%	66,09%
H_{10}	10	3,70%	3,77%
O_5	80	29,63%	—
	270	100,00%	

Zur weiteren Bestätigung wurde ein Theil der Säure zur Darstellung des Silbersalzes verwendet.

Zu diesem Zwecke wurde die Säure in sehr verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und das

überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt, mit Wasser verdünnt und abermals filtrirt. Dann wurde eine geringe, zur vollständigen Fällung nicht genügende Menge von neutraler Silbernitratlösung zugesetzt, wodurch sich ein schmutzig gelber Niederschlag bildet, welcher abfiltrirt wurde. Zu dem Filtrat wurde wieder Silbernitratlösung zugesetzt, wobei sich ein weisser Niederschlag abschied, welcher nach dem Trocknen zur Analyse verwendet wurde.

Dass die Säure Benzoylterephtalsäure und das Salz benzoylterephtalsaures Silber ist, ergab auch die folgende Analyse:

0,089 gr. bei 110° C. getrocknetes Silbersalz lieferten beim Glühen 0,0395 gr metallisches Silber = 44,38 % Ag.

Für die Formel $C_6H_5\,CO\,C_6H_3(COOAg)_2$ berechnen sich 44,44 % Ag.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Keton.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Keton sollte das Chlorid entstehen und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5\,CO\,C_6H_3(CH_3)_2 + PCl_5 = C_6H_5\,CCl_2\,C_6H_3(CH_3)_2 + POCl_3.$$

Nach der stöchiometrischen Berechnung würden zur

Umsetzung von 210 gr. Keton 208,5 gr. Fünffach-Chlorphosphor, also ungefähr das gleiche Gewicht, erforderlich sein.

Gleiche Gewichtstheile der beiden Substanzen wurden daher in einen Destillirkolben eingebracht und gut gemischt. Beim Erhitzen im Oelbade auf 120—130° C. tritt die Reaction ein, indem Phosphoroxychlorid überdestillirt, während etwas Phosphorpentachlorid sublimirt. Dieses, das sich in dem kühlerem Theil des Kolbens krystallisirt ansetzt, wurde durch vorsichtiges Umschütteln wieder mit der Hauptmasse vereinigt. Die Temperatur des Oelbades wurde nun allmälig bis auf 160° C. erhöht und fortwährend trockenes Kohlensäuregas eingeleitet.

Nach Beendigung der Reaction wurde nun versucht, das Produkt zu destilliren, aber es trat bei 180° C. eine Zersetzung ein: Unter starkem Aufbrausen ging ein Theil desselben in die Vorlage über. Gleichzeitig färbte sich die ein gelbes Oel bildende Masse schwarz und nahm eine schmierige Consistenz an.

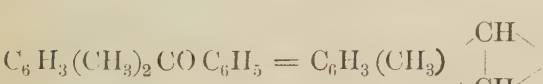
Eine neue Portion wurde in ähnlicher Weise behandelt, doch nicht über 130° C. erhitzt, und nun der Destillation im luftverdünnten Raum (unter 40 mm Druck) unterworfen. Bei 190° C. erfolgte jedoch auch unter diesen Umständen Zersetzung, indem starkes Aufbrausen und gleichzeitige Entwickelung von Chorwasserstoff eintrat.

Ein Theil der Masse wurde vor der Destillation herausgenommen und mit Wasser und Aether in einem

Scheidetrichter geschüttelt. Die abgeschiedene ätherische Lösung wurde zum Krystallisiren hingestellt, aber es gelang nicht, einen festen krystallinischen Körper zu erhalten.

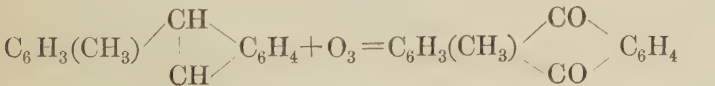
Zur Erleichterung der Uebersicht möge hier eine kurze Zusammenstellung der bei meinen Untersuchungen des p-Xylylphenylketons gewonnenen Resultate Platz finden.

1) Beim Erhitzen für sich condensirt sich das Keton unter Wasserabspaltung zu β-Methylanthracen:

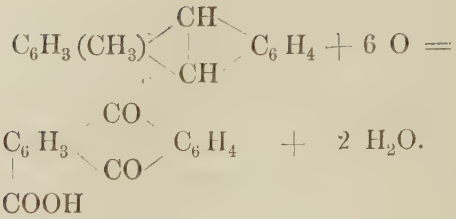


Condensationsmittel, statt, wie zu erwarten, diese Umsetzung zu erleichtern, verhindern sie im Gegentheil.

2) In Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt, geht das β-Methylanthracen quantitativ in β-Methylanthrachinon über:



3) β-Methylanthracen wird beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure unter Druck oxydirt zu Anthrachinon-β-Carbonsäure:



4) Durch Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge erhält man aus dem Keton fast quantitativ das p-Xylylphenylcarbinol:

$$C_6H_3(CH_3)_2 . CO . C_6H_5 + 2H =$$
$$C_6H_3(CH_3)_2 . CH . OH . C_6H_5.$$

5) Beim Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure geht das Keton über in das p-Xylylphenyl-2-Pinakolin:

$$2\,C_6H_3(CH_3)_2 . CO . C_6H_5 + 2H =$$
$$C_{30}H_{28}O + H_2O.$$

6) Eine Lösung des Carbinols in p-Xylol spaltet beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd Wasser ab unter Bildung von Di-p-Xylylphenylmethan:

$$C_6H_3(CH_3)_2 . CO . C_6H_5 + C_6H_4(CH_3)_2 =$$
$$C_6H_5 . CH(C_6H_3(CH_3)_2) + H_2O.$$

7) In Eisessiglösung wird das Keton durch Chromsäure selbst beim Kochen kaum merklich angegriffen. Die Oxydationsmischung aus Kaliumbichromat und Schwefel-

säure wirkt erst beim Erhitzen und bei Verwendung ziemlich concentrirter Schwefelsäure ein, wobei jedoch der grösste Theil des Ketons verbrennt.

8) Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung oxydirt das Keton sehr langsam beim Erwärmen zu Benzoylterephtalsäure. Das Gleiche erzielt man weit rascher durch Erhitzen des Ketons mit verdünnter Salpetersäure unter Druck.

$$C_6H_3(CH_3)_2 . CO . C_6H_5 + 6\,O =$$
$$C_6H_3(COOH)_2 . CO . C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

9) Concentrirte Schwefelsäure löst das Keton ohne Veränderung auf; Pyroschwefelsäure dagegen erzeugt eine p-Xylylphenylketondisulfonsäure.

10) Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton gelang es nicht, ein Ketonchlorid in reinem Zustande zu gewinnen.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Ich ergreife mit Freude die Gelegenheit, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Privatdocent Dr. Carl Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Baden, im Oktober 1885.

Einar Larsen.